

# 석고의 종류 및 SO<sub>3</sub>량에 따른 제조시멘트의 물리특성 변화

이광식\* · 남기웅 · 이우용 · 민경소 · 정호수

〈라파즈한라시멘트 기술연구소〉

## 1. 서 론

산업이 발전함에 따라 각종 폐기물의 배출량은 증가하는 추세에 있으며, 이로 인하여 지구환경 파괴가 가속화됨에 따라 사회적으로 환경에 대한 규제가 심화되고 있는 실정이다.

이러한 상황에서 각 산업에서는 환경친화적 산업으로의 변화를 모색하고 있으며, 특히 시멘트 산업은 각종 산업폐기물을 재활용 함으로써 미래환경 정화산업으로서의 변모를 추진하고 있다.

본 연구에서는 시멘트 산업에 응결조절제로 사용하는 석고를 석탄화력 발전소에서 발생하는 산업부산물인 배연탈황 석고의 사용량을 증가하기 위하여 천연, 화학, 배연탈황 석고의 최적혼합 비율 및 공정적용시 발생될 수 있는 문제점 등을 실험실적으로 추론하였으며 아울러 공정시험을 통하여 배연탈황 석고의 사용량 증대 방안에 대하여 검토를 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 출발원료

〈표 1〉에 실험에 사용한 공정 클린커 및 당사에서 사용하는 천연, 화학, 배연탈황 석고의 화학성분을 나타내었다.

석고의 화학성분은 천연석고 및 배연탈황 석고가 화학석고에 비해 SO<sub>3</sub>는 높고 CaO는 낮은 특성을 나타내며, 특히 부착수분은 배연탈황석의 경우 12.33%로 천연석고 3.86%에 비해 높은 값을 나타내었으며, 〈표 2〉에 각 석고별 용해속도 상대비교를 나타내었다.

각 석고별 용해속도 상대비교 결과 화학석고, 탈황석고, 천연석고 순으로 용해가 빨랐다.

〈표 2〉 각 석고별 용해속도 상대비교

	용 출 된 SO <sub>3</sub> (wt. %)		
	혼합직후	5 분 후	40 분 후
화학석고	26.7 (64.6%)	26.7 (64.6%)	40.8 (98.5%)
천연석고	26.6 (58.8%)	28.7 (63.6%)	40.9 (90.6%)
탈황석고	26.4 (62.1%)	26.4 (62.1%)	39.6 (93.1%)

주) ( ): 용출비(용출량/총 SO<sub>3</sub> 함량).

〈표 1〉 클린커 및 석고의 화학성분

구 분	Ig. loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Total	수 분
클 린 커	0.18	21.56	5.58	3.26	65.68	2.85	0.40	98.51	*0.47
천 연 석 고	20.87	1.40	0.40	0.30	32.92	0.12	45.19	101.20	3.86
화 학 석 고	20.75	2.00	0.90	0.50	34.62	0.12	41.37	100.26	10.18
배 연 탈 황 석 고	21.27	1.80	0.90	0.80	32.07	0.61	42.55	100.00	12.33

주) \* : f-CaO.

〈표 3〉 실험 방법

	실험 조건	
	고정 factor	변화 factor
실험-1	Blaine, SO <sub>3</sub> , 온도(상온)	단독 사용
실험-2		3성분 조합
실험-3	Blaine, 온도(상온)	3성분 조합, SO <sub>3</sub> 변화
실험-4	Blaine, SO <sub>3</sub>	3성분 조합, 온도 변화
실험-5	배합비, Blaine, SO <sub>3</sub>	혼합 비율

## 2.2 실험방법

본 연구에서는 각 실험조건을 변화시켜 총 5개 group으로 나누어 실험을 수행하였으며 〈표 3〉에 개략적인 내용을 나타내었다.

### 1) 단독 석고첨가에 따른 시멘트 특성실험

당사 사용석고 3종(천연석고, 화학석고, 탈황석고)을 채취하여 총 SO<sub>3</sub>를 2.3% 수준이 되도록 당사 공정 클린커와 혼합하여 Blaine이 3,400±100cm/g이 되도록 실험실 밀을 이용하여 시멘트를 제조 물리특성을 관찰하였다.

### 2) 석고혼합비 변화에 따른 시멘트 특성실험

당사 사용석고 3종(천연석고, 화학석고, 탈황석고)을 혼합비를 변화시켜 SO<sub>3</sub>를 2.3% 수준이 되도록 당사 공정 클린커와 혼합 실험실 밀에서 Blaine 3,400±100cm/g 수준으로 시멘트를 제조 물리특성 관찰을 통하여 최적의 혼합비율을 도출하였다.

### 3) SO<sub>3</sub> 변화에 따른 시멘트 특성실험

실험 2)에서 선정된 최적의 혼합비율의 조성에서 총 SO<sub>3</sub>를 1.7~2.9 범위에서 5조성으로 변화를 시켜 당사 공정 클린커와 혼합 실험실 밀에서 Blaine 3,400±100cm/g 수준으로 시멘트를 제조

물리특성 관찰을 통하여 최적의 SO<sub>3</sub> 수준을 도출하였다.

### 4) 열처리에 따른 시멘트 특성실험

실험 2), 3)에서 도출된 최적의 조성의 시멘트를 밀봉된 용기에 넣어 dry oven을 이용 상온, 90°C, 110°C, 130°C 24시간 열처리 하여 물리특성을 관찰함으로써 공정상에서 발생할 수 있는 시멘트 물리특성 변화에 대하여 관찰을 하였다.

### 5) 공정 적용시료 특성 관찰

총 4종의 공정 적용 예비실험 결과와 현재 사용하고 있는 실험결과 적용전 통상 혼합비율의 공정 시료에 대하여 콘크리트 시험을 통하여 최종 제품의 품질특성을 관찰 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 단독 석고첨가에 따른 시멘트 특성

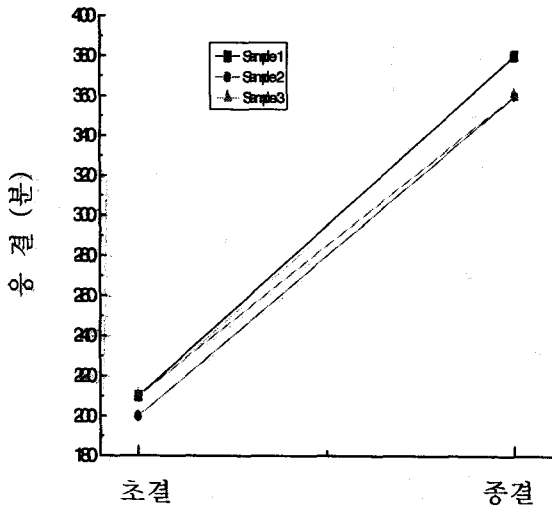
〈표 4〉, 〈그림 1〉, 〈그림 2〉에 3종의 석고 단독 첨가한 제조시멘트의 물리특성 변화를 나타내었다. 시멘트 응결특성의 경우 화학석고 단독 첨가한 시멘트가 초결, 종결 공히 응결지연성이 우수하였으며, 천연석고 단독 첨가의 경우 초기 응결지연성은 탈황석고에 비해 약간 떨어지나 종결은 탈황석고 단독 첨가한 시멘트와 대등한 결과를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

또한 강도특성의 경우 화학석고 단독 첨가한 시멘트가 초기(3일)에서 천연 및 탈황석고에 비해 다소 떨어지는 경향을 보이고 있음을 확인할 수 있었으며, 이는 화학석고에 비해 용해속도가 다소 떨어지는 이들 석고가 종결 이후에도 계속적으로 ettringite 수화물을 생성 초기강도 증진에 기여한 것으로 사료가 되며, 장기강도 역시 비슷한 경향을 보이고 있다.

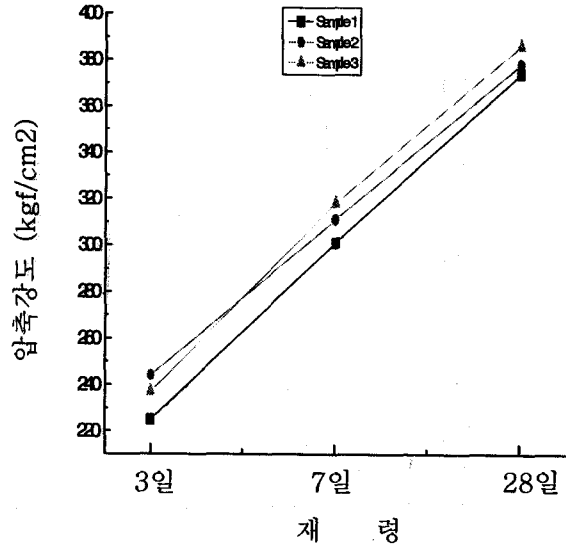
〈표 4〉 석고 단독첨가한 시멘트의 물리특성 변화

	Blaine (cm/g)	Residue (wt%)		Cons. (wt%)	Setting (min)		Com. Strength (kg/cm <sup>2</sup> )		
		45μm	90μm		initial	final	3day	7day	28day
Sample-1	3,420	17.76	3.21	23.7	210	380	225	301	374
Sample-2	3,337	13.85	2.20	23.1	200	360	244	311	378
Sample-3	3,337	15.40	2.40	23.2	210	360	237	318	386

주) Sample-1 : 화학단독, Sample-2 : 천연단독, Sample-3 : 탈황단독.



〈그림 1〉 단독첨가 시멘트 응결특성



〈그림 2〉 단독첨가 시멘트 강도특성

3.2 석고 혼합비 변화에 따른 시멘트 특성실험

〈표 5〉에 석고 혼합비 변화에 따른 시료제조 조건을 나타내었으며, 〈표 6〉, 〈그림 3〉, 〈그림 4〉에 제조시멘트의 물리특성을 나타내었다.

응결특성의 경우 대부분의 시료에서 거의 동일한 응결지연 양상을 보이고 있으나, Sample-4의 경우 초결 및 종결이 다소 빠르고, Sample-6의

경우 초결 및 종결이 다소 지연되는 경향을 보이고 있다. 이는 3종의 석고 혼합으로 인한 각각의 용해특성의 차이로 인하여 발생한 것으로 판단이 된다. 또한 강도특성의 경우 초기강도에서(3일) 화학석고가 상대적으로 많이 혼합된 시료에서 다소 떨어졌으며, 장기강도에서는(28일) 거의 동일한 강도특성을 나타내고 있다. 다만 Sample-7의 경우 28일 강도 증진율이 매우 저조함을 알 수가 있었다.

〈표 5〉 시료 제조조건

	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7
화학	1	2	4	1	1	1	1
천연	1	1	1	2	4	1	1
탈황	1	1	1	1	1	2	4

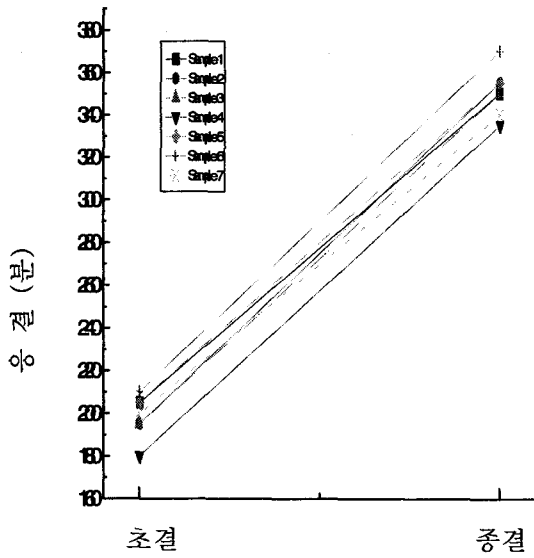
주) S : Sample.

3.3 SO<sub>3</sub> 변화에 따른 제조시멘트 특성실험

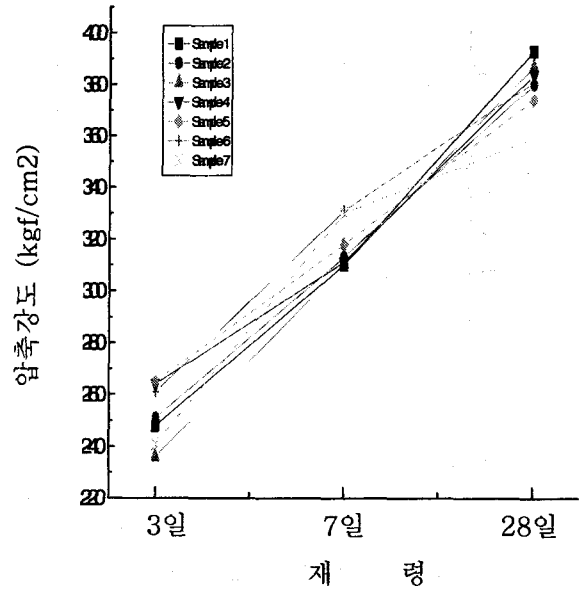
3.2 실험결과 현재 당사혼합 조건인 1:1:1 (화학:천연:탈황)을 제외하고, 응결 및 강도특성이 전반적으로 우수한 2:1:1, 1:2:1, 1:1:2 혼합비율을 기준으로 SO<sub>3</sub>를 1.7%부터 2.9

〈표 6〉 석고 혼합비 변화에 따른 시멘트의 물리특성 변화

	Blaine (cm/g)	Residue (wt%)		Cons. (wt%)	Setting (min)		Com. Strength (kg/cm)		
		45 $\mu$ m	90 $\mu$ m		initial	final	3day	7day	28day
Sample-1	3,340	12.81	2.07	22.6	205	350	248	310	393
Sample-2	3,400	15.21	1.97	23.7	195	355	251	313	380
Sample-3	3,450	10.64	2.82	23.6	195	350	236	310	387
Sample-4	3,418	13.91	2.47	23.4	180	335	264	311	384
Sample-5	3,418	16.12	2.19	23.3	205	355	265	318	374
Sample-6	3,337	12.88	2.05	23.2	210	370	261	331	381
Sample-7	3,378	13.88	1.96	23.0	200	340	241	330	359



<그림 3> 시멘트 응결특성 결과



<그림 4> 시멘트 강도특성 결과

<표 7> 시료제조 조건

		SO <sub>3</sub> %	화학석고	천연석고	탈황석고
Group 1	Sample-1	1.7	2	1	1
	Sample-2	2.0			
	Sample-3	2.3			
	Sample-4	2.6			
	Sample-5	2.9			
Group 2	Sample-6	1.7	1	2	1
	Sample-7	2.0			
	Sample-8	2.3			
	Sample-9	2.6			
	Sample-10	2.9			
Group 3	Sample-11	1.7	1	1	2
	Sample-12	2.0			
	Sample-13	2.3			
	Sample-14	2.6			
	Sample-15	2.9			

5%까지 범위에서 5수준으로 시료를 제조하였다.

<표 7>에 시료제조 조건을 나타내었으며, <표 8~10>, <그림 5~10>에 물리특성 시험결과를 나타내었다. 화학석고 다량첨가 group 1 시험결과 응결특성은 SO<sub>3</sub> 함량이 증가할수록 응결지연 효과는 증대되는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 혼합수중 다량의 Sulphur carrier가 용해됨에 따라 다량의 ettringite를 형성함에 기인하는 것으로 판단이 되며, 이는 초기강도 증진에도 기여하고 있음을 확인을 할 수가 있었다. 강도특성 결과치도 일치하는 경향을 보이고 있으며, 장기강도로 갈수록 SO<sub>3</sub> 함량이 많은 것이 낮은 강도값을 보이고 있다. 이는 초기에 대량 생성된 수화물들로 인해 장기강도에 기여하는 Calcium 수화물들의 증진 및 성장을 저해함에 따르는 것으로

<표 8> Group 1 시멘트의 물리특성 변화

	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Residue (wt%)		Cons. (wt%)	Setting (min)		Com. Strength (kg/cm <sup>2</sup> )		
		45 $\mu$ m	90 $\mu$ m		initial	final	3day	7day	28day
Sample-1	3,419	14.60	1.96	22.9	155	235	236	320	409
Sample-2	3,460	14.10	1.82	23.0	195	325	250	295	385
Sample-3	3,400	15.21	1.97	23.7	195	355	251	313	380
Sample-4	3,448	18.19	2.86	23.5	200	365	262	306	360
Sample-5	3,419	17.73	2.94	23.7	195	380	256	315	375

판단이 된다.

Group 2, 3 물리특성 시험결과 일부 제조시멘트에서 시험상 오차가 발생하였으나 전반적으로 Group 1의 물리특성과 동일한 경향을 나타내고 있음을 확인할 수 있었으며, 응결특성 및 강도특성 등을 종합적으로 고려할 때 SO<sub>3</sub> 2.3% 조성이 최적인 것으로 판단된다.

3.4 저장온도 변화에 따른 시멘트 특성실험

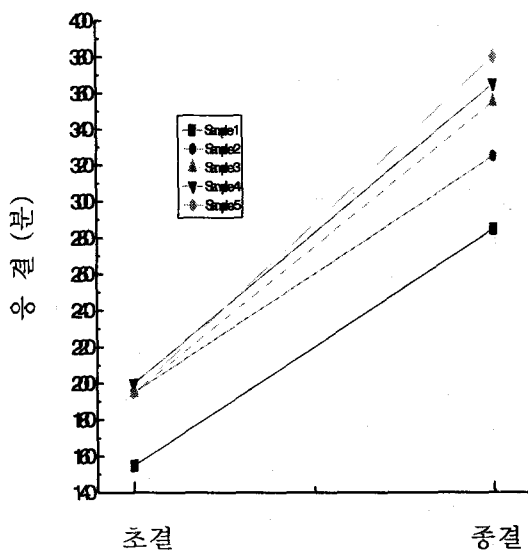
3.3 특성시험의 group별 제조시료를 90℃, 110℃, 130℃에서 24시간 열처리 하여 reference인 상온 시료와 물리특성 변화를 비교하였으며, 시료제조 조건은 <표 11>에 나타내었으며, 물리특성 변화시험 결과는 <표 12~14>, <그림 11~16>에

<표 9> Group 2 시멘트의 물리특성 변화

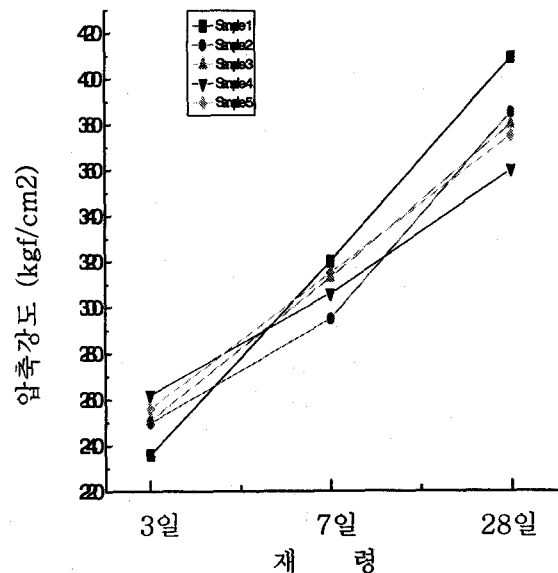
	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Residue (wt%)		Cons. (wt%)	Setting (min)		Com. Strength (kg/cm <sup>2</sup> )		
		45μm	90μm		initial	final	3day	7day	28day
Sample-6	3,337	15.50	2.16	22.5	170	300	236	314	384
Sample-7	3,337	14.54	1.90	23.1	205	345	243	318	385
Sample-8	3,418	13.91	2.47	23.4	180	335	264	311	384
Sample-9	3,328	15.44	2.76	23.6	210	370	266	306	367
Sample-10	3,340	19.15	2.96	23.8	190	370	262	311	370

<표 10> Group 3 시멘트의 물리특성 변화

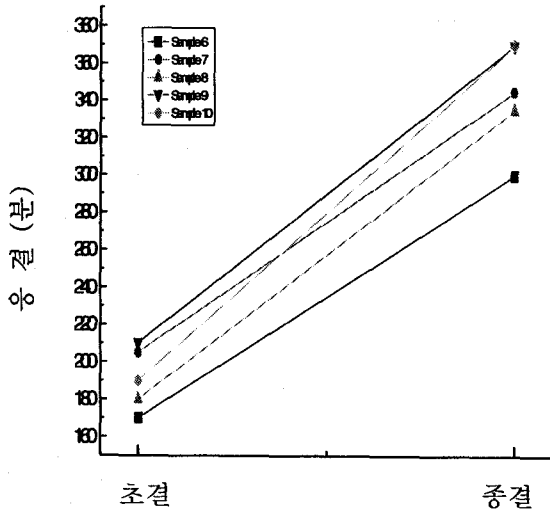
	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Residue (wt%)		Cons. (wt%)	Setting (min)		Com. Strength (kg/cm <sup>2</sup> )		
		45μm	90μm		initial	final	3day	7day	28day
Sample-11	3,343	10.92	2.11	23.1	190	310	252	328	406
Sample-12	3,392	13.68	2.23	23.2	200	360	251	333	402
Sample-13	3,337	12.88	2.05	23.2	210	370	261	331	381
Sample-14	3,383	13.02	2.24	23.4	230	380	252	319	388
Sample-15	3,378	15.57	2.43	23.3	220	370	262	314	384



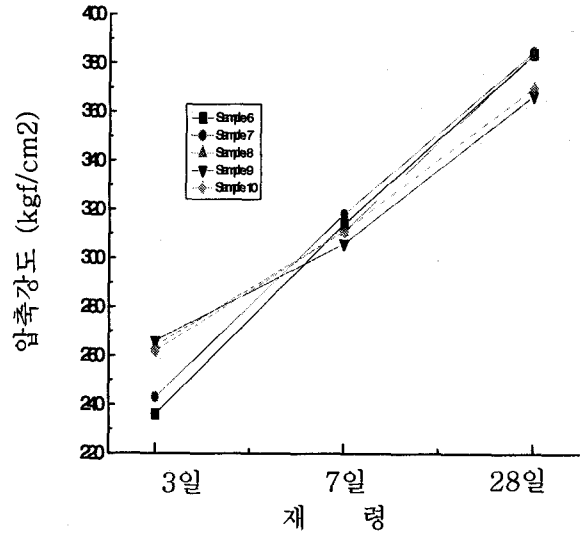
<그림 5> Group 1 시멘트 응결특성



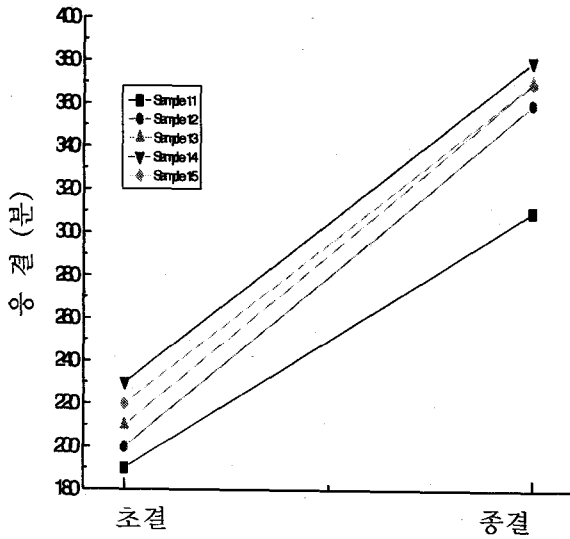
<그림 6> Group 1 시멘트 강도특성



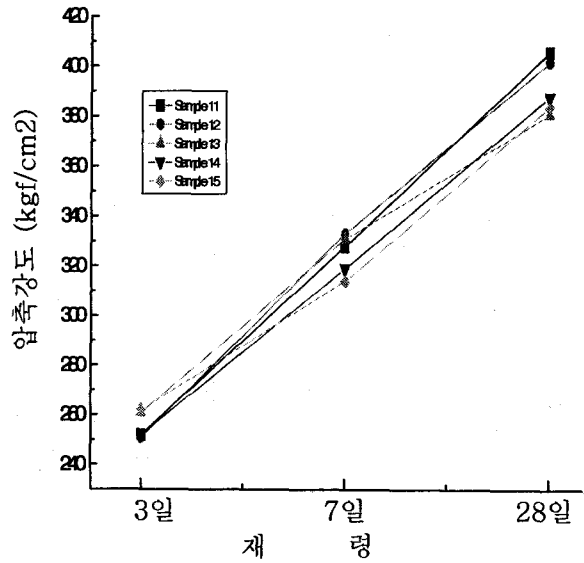
<그림 7> Group 2 시멘트 응결특성



<그림 8> Group 2 시멘트 강도특성



<그림 9> Group 3 시멘트 응결특성



<그림 10> Group 3 시멘트 강도특성

<표 11> 시료제조 조건

		온도 변화
Group 1	Sample-1	상온
	Sample-2	90°C, 24hrs
	Sample-3	110°C, 24hrs
	Sample-4	130°C, 24hrs
Group 2	Sample-5	상온
	Sample-6	90°C, 24hrs
	Sample-7	110°C, 24hrs
	Sample-8	130°C, 24hrs
Group 3	Sample-9	상온
	Sample-10	90°C, 24hrs
	Sample-11	110°C, 24hrs
	Sample-12	130°C, 24hrs

나타내었다.

응결특성 변화는 세 그룹 공히 혼합비율과 상관없이 reference 시료에 비해 응결지연성이 향상되었으며, 90°C, 110°C에서 열처리한 제조시멘트가 가장 응결지연 성능이 뛰어났다. 이는 이 온도영역에서 열처리시 상온 및 130°C 처리시 보다 용해성이 우수한 반수석고로의 전환량이 많아짐에 따른 것으로 판단이 된다.

강도특성 변화는 reference에 비해 초기 및 후기강도 공히 15~20kgf/cm 떨어지는 현상을 보이고 있다. 이는 밀폐된 용기에서 열처리시 증발된 수증기 등에 의하여 시멘트의 prehydration

<표 12> Group 1 시멘트의 물리특성 변화

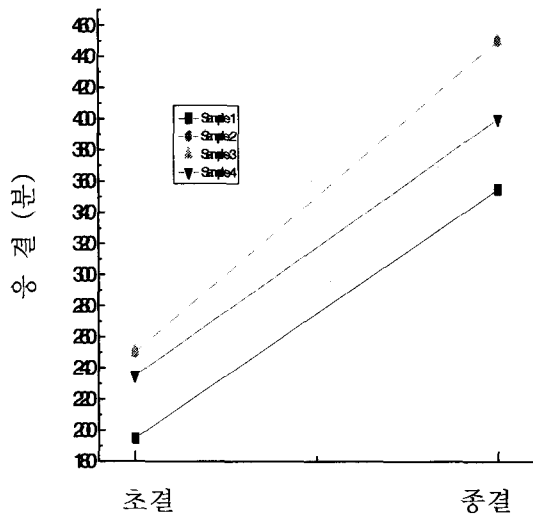
	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Residue (wt%)		Cons. (wt%)	Setting (min)		Com. Strength (kg/cm <sup>2</sup> )		
		45 $\mu$ m	90 $\mu$ m		initial	final	3day	7day	28day
Sample-1	3,400	15.21	1.97	23.7	195	355	251	313	380
Sample-2	3,413	15.17	3.27	22.6	250	450	231	277	349
Sample-3	3,411	11.04	3.41	22.8	250	450	228	279	351
Sample-4	3,443	17.05	4.12	23.5	235	400	212	280	343

<표 13> Group 2 시멘트의 물리특성 변화

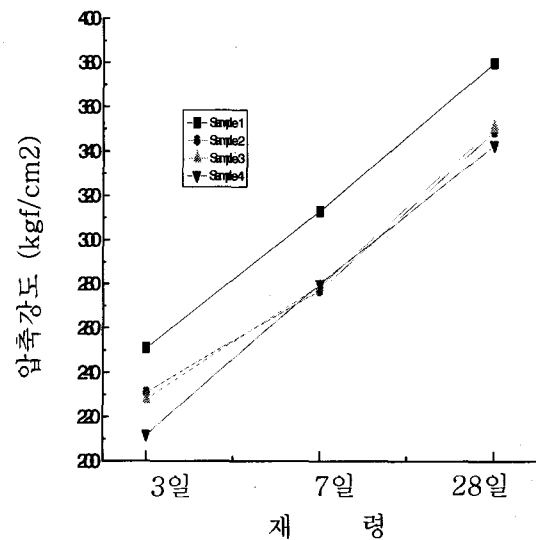
	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Residue (wt%)		Cons. (wt%)	Setting (min)		Com. Strength (kg/cm <sup>2</sup> )		
		45 $\mu$ m	90 $\mu$ m		initial	final	3day	7day	28day
Sample-5	3,418	13.91	2.47	23.4	180	335	264	311	384
Sample-6	3,372	17.04	4.12	22.4	260	460	218	276	339
Sample-7	3,337	17.57	3.19	22.5	260	460	225	273	341
Sample-8	3,435	16.74	2.91	23.7	245	415	227	271	342

<표 14> Group 3 시멘트의 물리특성 변화

	Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Residue (wt%)		Cons. (wt%)	Setting (min)		Com. Strength (kg/cm <sup>2</sup> )		
		45 $\mu$ m	90 $\mu$ m		initial	final	3day	7day	28day
Sample-9	3,337	12.88	2.05	23.2	210	370	261	331	381
Sample-10	3,364	14.83	2.24	22.8	210	380	230	293	333
Sample-11	3,364	15.12	3.52	23.2	200	370	235	288	352
Sample-12	3,337	12.62	2.82	23.6	200	360	237	306	358



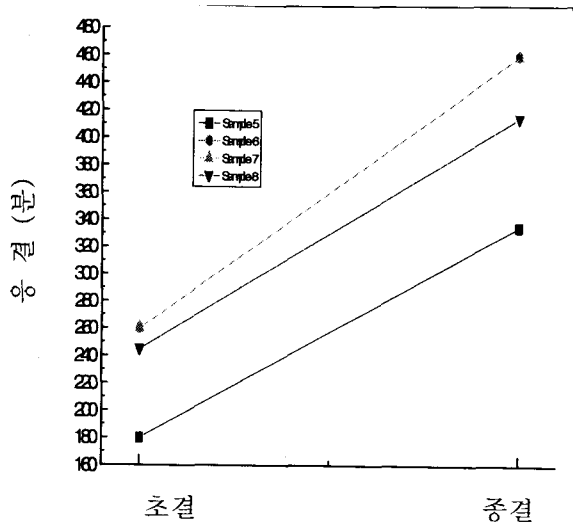
<그림 11> Group 1 시멘트 응결특성



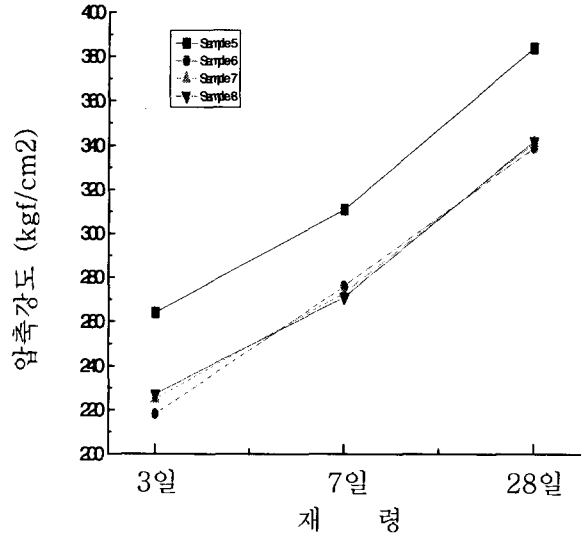
<그림 12> Group 1 시멘트 강도특성

때문인 것으로 판단되며, 각 group의 90°C, 24 hrs 열처리한 시료에 대해 SEM 관찰결과 pre-

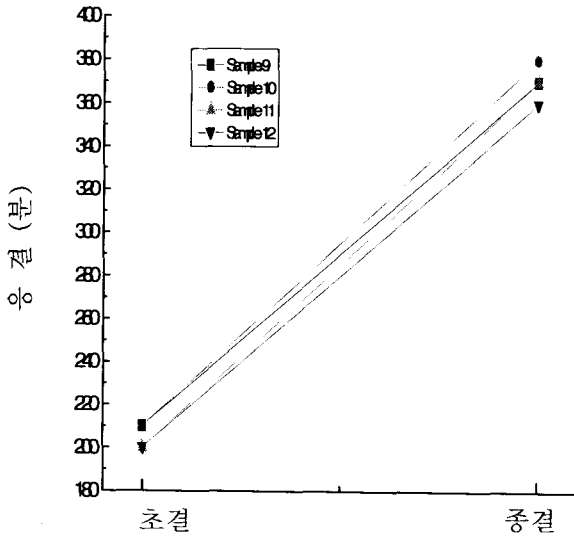
hydration상인 Syngenite와 소량의 ettringite상을 확인할 수 있었다(<그림 17> 참조).



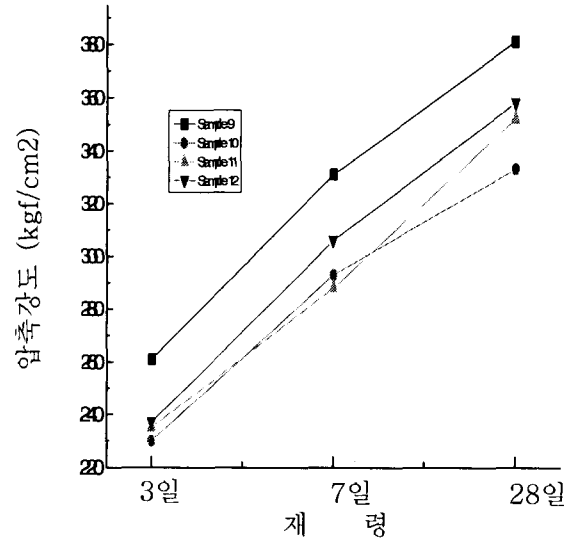
<그림 13> Group 2 시멘트 응결특성



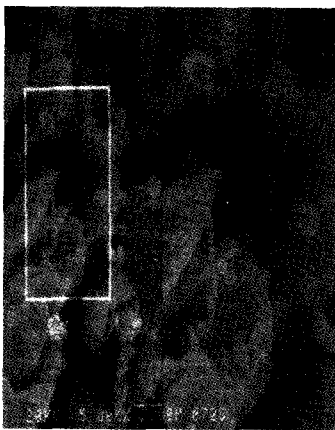
<그림 14> Group 2 시멘트 강도특성



<그림 15> Group 3 시멘트 응결특성



<그림 16> Group 3 시멘트 강도특성



(a) Sample-2 (90°C, 24hrs)



(b) Sample-6 (90°C, 24hrs)



(c) Sample-10 (90°C, 24hrs)

<그림 17> 90°C, 24hrs 열처리 시멘트(powder) SEM 사진



### 3.5 공정적용 시료 특성실험

앞의 최적도출 조건실험에서 우수한 물성을 나타낸 조성 SO<sub>3</sub> 2.3% 수준에서 각 3종의 석 고를 단독으로 첨가한 조성과 1:1:1(화학:천연:탈황), 1:1:2(화학:천연:탈황)의 조성을 당사 실공정에 적용 공정간 시험 시멘트를 얻었으며, 이들의 최종물성을 확인하기 위하여 <표 16>과 같은 배합비로 콘크리트를 제조 물리특성을 관찰하

였다.

제조 콘크리트 물리특성 변화시험 결과 3종의 석고혼합 시멘트로 제조한 콘크리트가 석고 단독 첨가한 시멘트로 제조한 콘크리트에 비해 응결 지연 특성이 우수하게 나타났으며, 단독으로 첨가한 시멘트로 제조한 콘크리트 시료간에는 각 석고의 용해도의 차이에 따라 응결지연 특성이 차이가 났으며 이는 3.1 실험결과와 일치함을 알 수가 있다. 또한 강도특성 변화는 단독으로 첨가

<표 15> 공정적용 시멘트 시료 조건

	SO <sub>3</sub>	화학	천연	탈황
Sample-1	2.3	1	-	-
Sample-2		-	1	-
Sample-3		-	-	1
Sample-4		1	1	1
Sample-5		1	1	2

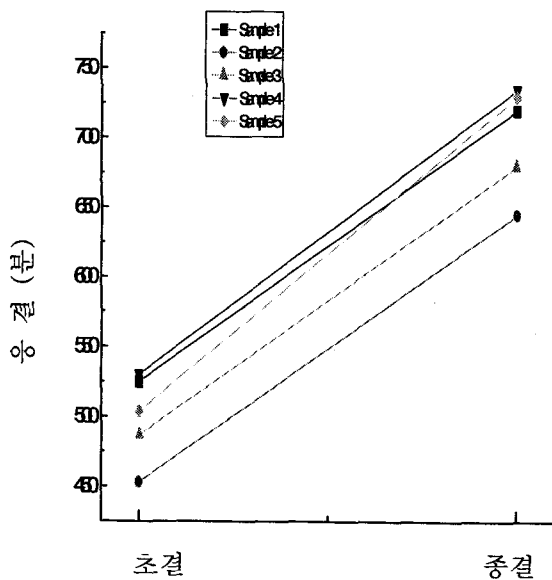
<표 16> 콘크리트 제조 배합비

Gmax (mm)	W/C (%)	S/a (%)	단 위 량 (kg/m <sup>3</sup> )				
			W	C	S	G	AD
25	51	47.5	184	361	849	927	1.08

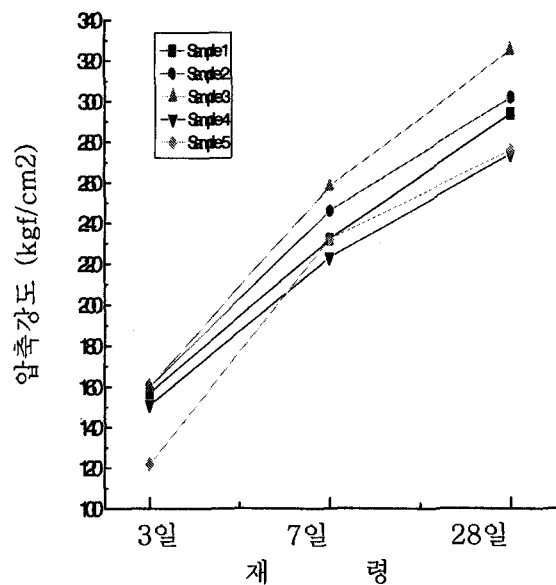
주) 설계기준은 25-240-12로 하였음.

<표 17> 제조 콘크리트 물리특성 변화

	Slump (cm)	A. C (%)	Setting (min)		Com. Strength (kg/cm <sup>2</sup> )		
			initial	final	3 day	7 day	28 day
Sample-1	10	6.8	525	720	157	232	294
Sample-2	10	6.2	453	645	160	246	302
Sample-3	11	5.2	487	680	160	258	325
Sample-4	12	5.0	530	735	151	223	274
Sample-5	13	5.0	504	730	122	232	276



<그림 18> 제조 콘크리트 응결특성



<그림 19> 제조 콘크리트 강도특성

조성이 3종 석고혼합 조성에 비해 강도특성이 우수하게 나타났다. 특히 탈황석고 단독으로 첨가한 조성 시멘트로 제조한 콘크리트가 장기강도 특성이 현저하게 우수함을 알 수가 있다.

#### 4. 결 론

산업부산물 중의 하나인 배연탈황 석고의 활용도를 높이기 위해 각각의 조건변화 실험과 공정 적용 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 3종의 석고를 단독으로 첨가하여 제조한 시멘트에서는 탈황석고 단독으로 첨가하여 제조한 시멘트가 장기강도 특성이 우수하였으며, 공정 적용 시멘트로 제조한 콘크리트에서도 동일한 경향을 나타내었다.
2. 3종의 석고를 조합하여 제조한 시멘트의 최적 SO<sub>3</sub> 시험결과 당사 클린커 특성과 연계한 최적의 함량은 2.3%이었다.
3. 제조시멘트의 열처리 시험결과 상온에 비해서 응결지연 특성은 우수하였으나, 강도특성은 저하되었으며, 열처리한 제조시멘트에서 Synge-

nite 수화물을 관찰할 수가 있었다.

4. 3종 석고를 조합한 최적의 혼합비율은 화학: 천연: 탈황=1:1:1, 1:1:2이었다.

이상과 같은 실험결과로 판단을 하면 탈황석고의 사용량을 증가시키는 것은 큰 문제가 없을 것으로 사료가 되나, 탈황석고가 많은 부착수분을 함유하여 공정투입시 chute clogging 현상이 우려가 되며, 특히 저온분쇄시 많은 부착수분의 유입으로 인하여 Silo내 코팅유발 또는 장기저장시 prehydration에 의한 시멘트 물성저하가 우려된다.

#### <참 고 문 헌>

1. F. M. Lea, "The chemistry of cement and concrete", pp. 177~309(1970).
2. 石膏石灰學會, "石膏石灰ハンドブック", pp. 12~26(1991).
3. 강승규, "석고종류 및 분쇄저장 온도가 시멘트 특성에 미치는 영향", 시멘트 심포지움, No. 27, pp. 48~53.